

# DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE SAIS EM LÍQUIDOS NÃO NEWTONIANOS PELO MÉTODO DE TAYLOR

**Aluno: Paula Mey**

**Orientador: Paulo R. de Souza Mendes**

## Introdução

Um dos grandes desafios para a indústria do petróleo é a perfuração em domos salinos. A presença de zonas de sal é um indicativo da presença de petróleo, já que suas propriedades isolantes permitem a formação de armadilhas geológicas que aprisionam o petróleo migrante. Entretanto, se não for bem projetada, a perfuração em formações desse tipo pode ocasionar graves problemas operacionais tais como a fratura da região acima da zona salina, arrombamento e até desmoronamento do poço, pois ocorre a solubilização do sal da formação pelo fluido. Esses problemas podem elevar consideravelmente os custos para a perfuração da fase [1]. Portanto, a análise do impacto do fluido empregado na perfuração da região salina é de grande valor e, para realizar tal análise, é fundamental conhecer o coeficiente de difusão do sal da formação neste fluido.

Vários métodos em que os componentes entre os quais ocorre a difusão são estacionários entre si já foram desenvolvidos para a determinação experimental do coeficiente de difusão, porém esses métodos estacionários são muito lentos e imprecisos [2]. Para a determinação experimental do coeficiente de difusão em sistemas binários gasosos, líquidos e líquidos em condições supercríticas, destaca-se o método de dispersão de Taylor. Baseado no trabalho de Taylor publicado em 1953 [3], esse método difere completamente dos outros métodos em relação ao conceito utilizado: ele analisa a dispersão de um pulso de um material solúvel em um solvente escoando laminarmente em um tubo de seção circular.

## Objetivos

Projetar um aparato experimental que forneça o coeficiente de difusão de sais em líquidos, não somente em um tempo razoável mas também com precisão, para poder determinar o coeficiente de difusão de diferentes sais em fluidos de perfuração.

## Revisão Teórica

A difusão é um dos mais fundamentais processos irreversíveis. Presente em processos físicos e químicos que envolvem transferência de massa, nesse processo uma diferença de concentrações é reduzida por um fluxo espontâneo. Em uma solução contendo um soluto, este se move da região de maior para a de menor concentração, enquanto o solvente se move no sentido oposto.

Apesar de a difusão ser um processo tridimensional, nada essencial ao seu entendimento se perde ao se analisar o caso unidimensional, principalmente porque a maioria dos casos em que ela é estudada se restringe ao fluxo unidimensional [4].

Para esse caso, o coeficiente de difusão pode ser determinado através da lei de Fick:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

onde  $J$  é definido como a quantidade de material cruzando uma unidade de área do plano perpendicular à direção do fluxo,  $\partial c$  é a taxa de aumento da  $\partial x$  concentração com a distância medida na direção do fluxo e  $D$  é o coeficiente de difusão. O sinal negativo na

equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas.

Se combinarmos a Lei de Fick com a equação de conservação de massa, encontramos a segunda lei de Fick, que descreve a difusão em estado não-estacionário:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Quando são especificadas condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obter-se soluções para segunda lei de Fick. Essas soluções são funções  $C = f(x,t)$  que representam as concentrações em termos tanto da posição quanto do tempo.

Se considerarmos o problema da difusão unidimensional de uma massa  $M$  de soluto, situada na origem de um meio unidimensional representado pelo eixo  $X$ , como na Fig. 1, a equação diferencial que nos dá a concentração nos pontos  $x$  do meio em cada instante de tempo  $t$  é [5]:

$$c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

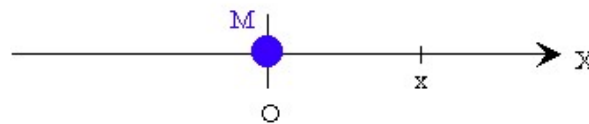


Figura 1: Difusão Unidimensional [5]

A forma mais simples de visualizar esse processo é ilustrada na Fig. 2. Em  $t = 0$  a diferença de concentração é estabelecida na interface em  $z = 0$  [6]. Após o decorrer do tempo vemos que o soluto se espalha, tendendo homogeneizar a concentração da solução.

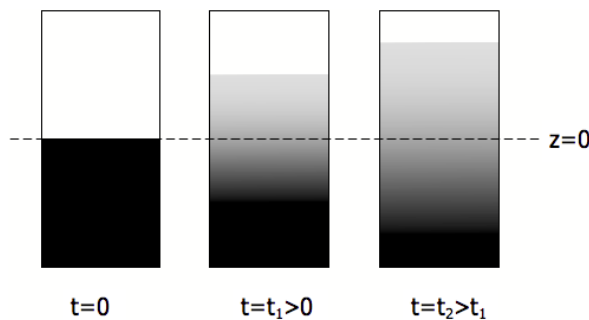


Figura 2: Esquema de um processo de difusão [6]

Na prática, realizar um experimento desse tipo é consideravelmente difícil e demorado. O processo de difusão é muito lento e conseqüentemente são necessários vários dias para que a mudança de concentração seja suficiente para uma medida precisa. Durante este processo, a pressão e temperatura devem ser mantidas constantes e uniformes [6].

Vários métodos em que os fluidos entre os quais ocorre a difusão são estacionários entre si já foram desenvolvidos para a determinação experimental do coeficiente de difusão, diferindo principalmente pelas condições limites e procedimentos analíticos usados. Porém esses métodos estacionários encontram o mesmo problema do processo descrito acima: a lentidão do processo de difusão [2]. Por este motivo existem poucos métodos precisos de medidas de difusão em líquidos.

Para a determinação experimental do coeficiente de difusão em sistemas binários gasosos, líquidos e líquidos em condições supercríticas, destaca-se o método de dispersão de

Taylor, também chamado de *Chromatographic Broadening Technique*. Baseado no trabalho de Taylor publicado em 1953 [7] e aprofundado por Aris [8] e Alizadeh, Nieto de Castro e Wakeham [9], esse método difere completamente dos outros métodos em relação ao conceito utilizado: ele analisa a dispersão de um pulso de um material solúvel em um solvente escoando laminarmente em um tubo de seção circular. Em geral, métodos de resposta transiente tem vantagens sobre os métodos conduzidos sob estado estacionário, porque as medidas de propriedades de transporte podem ser feitas a partir de pequenos gradientes de forças motrizes, como de uma pequena alteração na concentração, e porque os tempos exigidos são relativamente curtos quando comparado com o tempo daqueles feitos em estado estacionário [10]. O destaque do método de dispersão de Taylor deve-se à relativa simplicidade dos equipamentos empregados, à rapidez na medida do coeficiente de difusão (em tempos da ordem de uma hora) e por ser é tão preciso quanto outros métodos [9, 11]

O método de dispersão de Taylor conta com uma vasta bibliografia (o artigo de Taylor de 1953 é citado em mais de 2500 artigos), uma vez que já foi estudado e aplicado por diversos autores.

### Princípio do método experimental

O princípio do método de dispersão de Taylor consiste essencialmente em usar o perfil de velocidade característico do fluxo laminar para realçar a dispersão de um pulso de soluto causada pela difusão molecular isolada (devido ao gradiente de concentração). Acoplando a dispersão forçada pelo fluxo laminar com a difusão molecular, uma dispersão significativa do pulso inicialmente concentrado é alcançada em pouco tempo. Medindo-se a dispersão pode-se chegar ao coeficiente de difusão  $D$  [9].

Aplicando esse princípio para o experimento, consideremos o escoamento hidrodinamicamente desenvolvido do fluido de interesse em um tubo muito longo e de diâmetro pequeno. No instante  $t = 0$ , injetamos a montante um pequeno volume do mesmo fluido, no qual foi previamente diluída uma quantidade do soluto de interesse, ou seja, um pulso de concentração conhecida do soluto. Medimos então a média radial da concentração na saída do tubo ao longo do tempo. A Fig. 3 mostra um esquema desse processo de dispersão de Taylor.

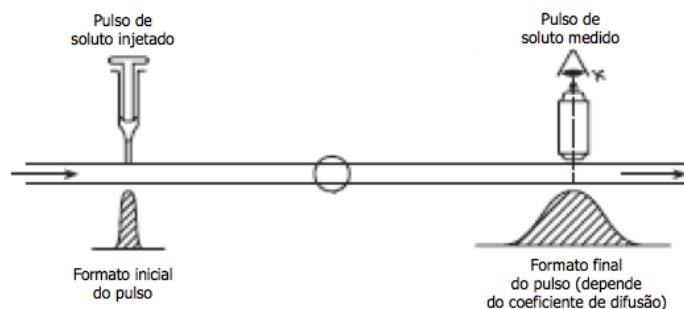


Figura 3: Esquema do processo de dispersão de Taylor

### Formulação Matemática

Consideramos as seguintes hipóteses:

- o escoamento laminar não muda por causa do pulso. Isto quer dizer que a velocidade varia somente com o raio.
- o transporte de massa é devido à difusão radial e à convecção axial. Outros mecanismos de transporte podem ser desprezados.

As condições inicial e de contorno são:

$$\tau = 0, \quad \forall \zeta, \quad \bar{c} = \frac{M}{\pi R^3} \delta(\zeta) \quad (4)$$

$$\zeta = 0, \quad \forall \tau, \quad \frac{\partial \bar{c}}{\partial \zeta} = 0 \quad (5)$$

$$\zeta \rightarrow \infty, \quad \forall \tau, \quad \bar{c} = 0 \quad (6)$$

onde  $M$  é a quantidade de sal injetada,  $\delta(z)$  é a função delta de Dirac e  $(\zeta, \tau)$  são as variáveis adimensionais independentes, definidas como  $\zeta \equiv (z - \bar{v}_z t) / R$  e  $\tau \equiv \bar{v}_z t / R$ .

A solução dá a concentração de soluto  $c$  em função de  $\zeta$  e  $\tau$  (que na prática é função da posição  $z$  e do tempo  $t$ ):

$$\bar{c} = \frac{M / \pi R^3}{\sqrt{4\pi D^* \tau}} \exp\left[-\frac{\zeta^2}{4D^* \tau}\right], \quad \text{para } \tau > Pe \quad (7)$$

Onde  $D^*$  é o coeficiente de dispersão adimensional, definido por  $D^* = \left(\frac{1}{Pe} + \frac{Pe}{48} F(n)\right)$  e  $Pe$  o número de Péclet, definido por  $Pe \equiv \bar{v}_z R / D$ .

Vemos que esta equação é similar à lei da difusão de uma dimensão ordinária relativo a um líquido em repouso (Eq.3), sendo que no lugar de  $D$  temos um coeficiente de difusão aparente  $D^*$ , e que usamos variáveis adimensionais para o tempo e a posição.

## Metodologia

Foi realizado um vasto estudo bibliográfico sobre o método de Taylor para fazer uma descrição da base teórica do método, para projetar o experimento e analisar os possíveis erros experimentais. Foi desenvolvida uma formulação matemática que inclui fluidos não newtonianos para, a partir dos dados experimentais, obter o coeficiente de difusão.

No fenômeno observado, o soluto é disperso por ação de uma combinação de processos devido à difusão molecular e ao perfil de velocidades do eluente. Estes processos atuam em oposição: o fluxo laminar distorce o pulso inicial de soluto, tendendo a dispersá-lo; se a difusão molecular transversal é rápida o suficiente, as moléculas do soluto movimentam-se do interior do tubo para a região próxima às paredes, e vice-versa, em um movimento radial que diminui o efeito da dispersão axial [12]. A formulação matemática leva em conta esses dois fenômenos e chega à uma equação que fornece a concentração de soluto em uma determinada localização do tubo em um determinado instante de tempo em função de diferentes parâmetros conhecidos (como raio do tubo, velocidade do escoamento, entre outros) e do coeficiente de difusão. Logo, medindo-se a dispersão do soluto pode-se chegar ao coeficiente de difusão.

No experimento, esquematizado na Fig. 4, o fluido base é armazenado em um reservatório e passa por um degaseificador antes de chegar a bomba. O líquido então é bombeado para uma serpentina dentro de um banho térmico, para homogeneizar a temperatura do líquido. Em uma determinada posição da serpentina, injeta-se uma solução concentrada do soluto dissolvido no solvente. Finalmente a mistura passa por um refratômetro diferencial o qual vai nos indicar a dispersão da concentração. Sabendo que a dispersão tem uma distribuição normal, o coeficiente de difusão  $D$  pode ser obtido a partir dos parâmetros desta curva ou à partir de um *curve fitting* (em ambos os casos utilizando a equação encontrada por meio da formulação matemática).

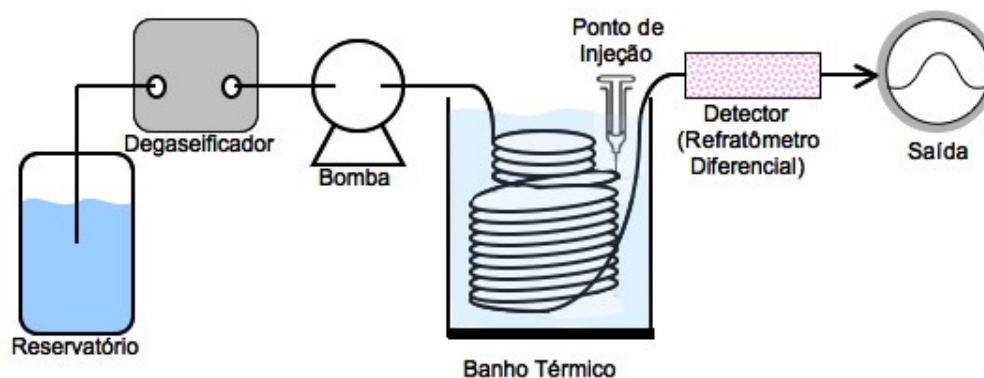


Figura 4 – Esquema do experimento

### Considerações finais

O experimento está atualmente na fase de montagem. Com o experimento operacional, faremos uma comparação de coeficientes de difusão conhecidos com coeficientes obtidos experimentalmente para validar o experimento. Iniciaremos os testes usando NaCl como soluto e água como solvente. Após verificada a viabilidade do nosso experimento e validada a bancada experimental, poderemos obter medidas do coeficiente de difusão de sais em diferentes fluidos de perfuração.

### Referências bibliográficas

- 1 - SILVA, R. A.; OLIVEIRA, T. J. L. E MARTINS, A. L. Previsão de alargamento de poços perfurados em domos salinos com fluido não-saturado. **ENAHPE 2006** - Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás. 2006.
- 2 - BAILEY, H. R. e GOGARTY, W.B. Diffusion coefficients from capillary flow. **Society of Petroleum Engineers Journal**, 3(3):256–266, September 1963.
- 3 – TAYLOR, G. I. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. **Proceedings of the Royal Society of London**, 219(1137):186–203, 1953.
- 4 – ROBINSON, R. A. and STOKES, R. H. Electrolyte solutions. **Butterworths**, 1970.
- 5 - SANTANA, E. G. Difusão, lei de fick.  
<http://www.fisica.ufs.br/CorpoDocente/egsantana/transporte/difusion/difusion.htm#Difusi%F3n%20de%20la%20sal%20en%20el%20agua> Last checked: April 2010.
- 6 – GRANGER, R. A. Experiments in Heat Transfer and Thermodynamics. **Cambridge University Press**, 1994.
- 7 – TAYLOR, G. I. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. **Proceedings of the Royal Society of London**, 219(1137): 186–203, 1953.
- 8 - ARIS, R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. **Proceedings of the Royal Society of London**, 235(1200):67–77, April 1956.
- 9 – ALIZADEH, A.; NIETO DE CASTRO, C. A. and WAKEHAM, W. A. The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements. **International Journal of Thermophysics**, 1(3):243–284, 1980.

10 – FUNAZUKURI, T.; KONG, C. Y and KAGEI, S. Impulse response techniques to measure binary diffusion coefficients under supercritical conditions. **Journal of Chromatography A**, 1037: 411–429, 2004.

11 - LEAIST, D. G. Determination of ternary diffusion coefficients by the Taylor dispersion method. **J. Phys. Chem.**, 94:5180-5183, 1990.

12 – WATSON, L. A técnica de dispersão de Taylor para estudos de difusão em líquidos e suas aplicações. **Química Nova**, 20(5), Sept./Oct. 1997.